

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08301695 A**(43) Date of publication of application: **19.11.96**

(51) Int. Cl

**C30B 29/28**  
**C30B 33/04**  
**G02F 1/03**  
**H01S 3/16**  
**H01S 3/18**

(21) Application number: **07134743**(22) Date of filing: **08.05.95**(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>**(72) Inventor: **TAMURA YASUAKI****(54) OPTICAL MATERIAL AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an optical material in a valence state of an activator element modulated in terms of space by irradiating an optical material containing a rare earth element or a transition metal element as an activator with a specific light during its synthesis.

**CONSTITUTION:** In at least one process for synthesizing an optical material containing at least one of a rare earth element and a transition element as an activator and a process for heat treatment after the synthesis, the following treatment is carried out. Namely, the optical material is irradiated with a light in a light absorption wavelength range of the activator ion or a light including a wavelength in a light absorption wavelength range of the activator ion and the irradiation dose is modulated in

terms of space to give the objective optical material. The optical material can provide a filter of a narrow range capable of designing an oscillation wavelength, and form an arbitrary indication pattern by few production processes and supply an eliminable indication element.

**COPYRIGHT: (C)1996,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-301695

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/28		7202-4G	C 3 0 B 29/28	
33/04		7202-4G	33/04	
G 0 2 F 1/03	5 0 1		G 0 2 F 1/03	5 0 1
H 0 1 S 3/16			H 0 1 S 3/16	
3/18			3/18	
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-134743

(22) 出願日 平成7年(1995)5月8日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 田村 保晴

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

(54) 【発明の名称】 光学材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 発振波長の設計が可能な狭帯域レーザー、狭帯域フィルターが提供できると共に、少ない製造工程で任意の表示パターンの形成ができ、さらに消去が可能な表示素子を提供する。

【構成】 光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射し、且つ、照射光の強度あるいは、照射時間を空間的に変調して照射することにより、活性剤元素の価数状態が空間的に変調されてなる光学材料および製造方法の特徴とする。

【効果】 発振波長の設計が可能な狭帯域レーザー、狭帯域フィルターが提供できると共に、少ない製造工程で任意の表示パターンの形成ができ、さらに消去が可能な表示素子を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を活性剤として含有する光学材料であり、且つ、活性剤元素のうち少なくとも1種の価数状態が空間的に変調されてなることを特徴とする光学材料。

【請求項2】希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を活性剤として含有する光学材料の製造方法であり、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射し、且つ、照射光量を空間的に変調することを特徴とする光学材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光学材料とその製造方法に係わり、特に発振波長の設計が可能な狭帯域レーザー材料、狭帯域フィルター材料並びに、少ない製造工程で任意の表示パターンの形成ができると共に表示パターンの消去書き換えが可能な表示光学材料とこれら光学材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】希土類元素あるいは遷移金属元素を活性剤として含有する光学材料は、蛍光体材料、固体レーザー材料、あるいは波長校正用光学フィルター材料として従来より広く用いられている。これら、光学材料の光学的特性は、活性剤イオンが持つ固有の電子準位間での遷移、すなわち、希土類元素を活性剤として用いた場合には、希土類イオンの4f電子準位と5d電子準位間での遷移（以後f-d遷移と記載）、あるいは4f電子準位間での遷移（以後f-f遷移と記載）を利用し、遷移金属元素を活性剤として用いた場合には、遷移金属元素イオンの3d電子準位間での遷移（以後d-d遷移と記載）を利用している。

【0003】これらの遷移のうち、f-d遷移とd-d遷移は母体材料に応じて波長が大きく変化し、ブロードな吸収、発光特性を示すのに対し、f-f遷移は母体材料による波長変動は小さく、複数本の線状の吸収、発光特性を示すという特徴がある。したがって、波長可変レーザーなど広帯域の発光特性が必要な光学材料としては、f-d遷移とd-d遷移が用いられ、波長校正用フィルターなど鋭い吸収線が必要とされる材料ではf-f遷移を利用している。

【0004】d-d遷移を利用した光学材料としては、チタンTiを添加したチタンサファイアレーザー、Crを添加したCr:YAGレーザーなどの波長可変レーザーがあり、特に後者は、光通信波長帯である1.3μm～1.5μmにかけての波長域で発振するレーザーとして有用である。また、f-f遷移を利用した光学材料と

しては、Hoを添加したホルミウムガラスフィルターなどが分光器等の波長校正用フィルターとして広く用いられている。

【0005】前述したように、活性剤として添加された希土類元素、遷移金属元素が示す光吸収特性、発光特性は元素の種類、イオンの価数、加えて母体材料の種類に応じて変化するが、これら3者が決まれば光吸収特性、発光特性は一意的に決まるという特徴がある。このため、カラーブラウン管など青、緑、赤色と発光色が異なる蛍光体が必要な場合には、それぞれ青色、緑色、赤色に発光する3種類の蛍光体を空間的に分離して用いられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の広帯域レーザーを用いてその発振波長帯域から必要な発振波長を選択し発振させようとした場合、波長選択素子を共振器内に組み込み発振させなければならないため、共振器構成が複雑になるという欠点があると共に、周囲温度の変化によって共振器として用いた光学素子の位置変動が生じ発振波長の変動が生じやすいという欠点があった。

【0007】また、波長校正用フィルターにおいては、希土類の固有の遷移による吸収線の波長が離散的なものであるために、吸収線の波長を任意に選択できないという欠点があった。

【0008】また、カラーブラウン管などの表示素子においては、異なる蛍光体を空間的に分離して配置するために、蛍光体塗布工程とエッチング工程とを繰り返し行う必要があり工程が多くなるという欠点を有すると共に、エッチングにより空間的分離を行うために、蛍光体配置の空間的分離能、すなわち解像度に限界があり高々数μmほどの分離能しか得られないという欠点があった。さらにこのようにして形成された蛍光体の配列パターンは固定的なものであり、表示素子製造後に配列パターンを変更することはできないという欠点も有していた。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の欠点に鑑みなされたものであり、光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射し、且つ、照射光の強度あるいは、照射時間を空間的に変調して照射することにより、活性剤元素の価数状態が空間的に変調されてなる光学材料とすることにより上記課題を解決することができる。

## 【0010】

【作用】本発明は、光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射する

と、活性剤の価数状態が変化する作用を利用するものである。

【0011】作用をわかりやすく説明するために、Cr添加YAG単結晶を例にとり説明を進める。通常Cr添加YAG単結晶において、Crは3価イオンの状態で含有されているが、熱処理工程で3価Crの光吸収波長に相当する光を照射して熱処理を行うと、Crの価数状態が3価から4価へと変化する。価数変化して生成される4価Cr濃度は照射された光の強度と照射時間との積である照射光エネルギーの総量に比例する。このため、照射時間が一定であるならば、光強度に、光強度が一定であるならば照射時間に比例して4価Crの濃度が変化する。

【0012】したがって、照射光の強度を空間的に変調して光照射を行った場合には、強度の強い光が照射された部分では4価Cr濃度が高く、強度の弱い光が照射された部分では4価Cr濃度が低くなるため、Crの価数状態が空間的に変調された、すなわち3価Crと4価Crの存在比率が部分的に異なるYAG単結晶が得られる。また、照射時間を変調した場合にも同様に、照射時間の長い部分では4価Cr濃度が高く、照射時間の短い部分では4価Cr濃度が低くなるため強度変調を行った場合と同様に、Crの価数状態が空間的に変調されたYAG単結晶が得られる。

【0013】

【実施例1】活性剤としてCrを含有したイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)(以後Cr:YAGと記載)の単結晶において、3価Crの光吸収波長帯域内にある光を照射して熱処理を行うことによりCrの価数状態が空間的に変調されたYAGを製造した例について述べる。

【0014】本実施例では、Crを $6 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>3</sup>添加したYAG単結晶を用い、照射光として波長514nmのArイオンレーザーを用いた。波長514nmは、YAG中の3価Crの光吸収帯域内の波長である。

【0015】図1は本実施例で用いた装置の構成を示す図である。Arイオンレーザー11からの光はビームエキスパンダー12によりビーム径が広げられ、ハーフミラー13により光路が2分され一方は直進し、加熱機構16上に設置されたCr:YAG(光学材料試料)15に直接照射される。他方は、全反射ミラー14により反射された後、Cr:YAG15に照射される。この2つのビームの干渉により空間的且つ周期的に強度が変調された干渉縞が生じるため、Cr:YAG15のうち、光ビームの干渉領域内に設置された部分には空間的且つ周期的に強度が変調された光が照射される。Cr:YAGにレーザーを照射する際に、Cr:YAG全体にレーザービームを照射するのではなく、Cr:YAGの長手方向の両端面に当たらないようにして部分的に照射した。これはCr:YAG内部に侵入した光が端面で反射して

不必要な干渉を起こすことを防ぐためである。

【0016】図2は、試料内にできた干渉縞の様子を表す図である。結晶長手方向をY軸、それと垂直方向をX軸としたとき、ミラー14によって反射されて間接的に入射する間接入射光aとX軸とのなす角、直接入射光bとX軸とのなす角のそれぞれが等しくなるように結晶を設置する。このような配置で結晶を設置すると、結晶長手方向に対して垂直方向に干渉縞ができる。この状態で熱処理を行うと、光照射された部分の3価Crは4価Crに価数変化し、変化量は光強度と共に増大するので、干渉縞の周期、すなわち光強度の強弱の周期に応じて4価Cr濃度が変調されたCr:YAG結晶が得られる。このように、周期dで周期的に4価Cr濃度が変調された結晶内のY軸方向に進行する波長 $\lambda$ の光は、 $\lambda = nd$ (但しnは整数)を満たす波長の光が干渉効果により強めあう。

【0017】干渉縞の周期dは入射光の波長を $\lambda$ 、入射光aと入射光bとの交差角を $\alpha$ とすると、 $d = \lambda / 2 \sin(\alpha/2)$ で与えられる。本実施例では入射光の波長 $\lambda$ は514nmであり、図1の装置構成において入射光a、bの交差角 $\alpha$ は $0 < \alpha < 180$ の範囲にあるから、 $\alpha$ を連続的に変えることにより、干渉縞の間隔dは $0 < d < 257$ nmの範囲で連続的に変えることができる。

【0018】本試料を製造するにあたり、加熱機構16を用いてCr:YAG15を加熱し1600℃まで昇温した後、温度を一定に保持した状態で、光照射を行った。このときの試料温度の変動は50℃以内であった。レーザー光の強度は10mWであった。温度保持時間は2時間とし、2時間経過後、毎時150℃の降温速度で降温し試料温度が300度以下に低下した時点で光照射を停止した。この製造工程は、交差角 $\alpha$ を変えて15回を行い、干渉縞間隔dがそれぞれ異なる15種類の結晶を製造した。交差角 $\alpha$ は、全反射ミラー14と試料15との配置、加えて全反射ミラー14の角度を変えることによって変化させた。それぞれの結晶を製造する際の交差角 $\alpha$ は、干渉縞間隔dの6倍が、それぞれ、1.37 $\mu$ mから1.51 $\mu$ mまでの範囲で0.01 $\mu$ mずつ異なる離散的な値となるように決定した。これは、Y軸方向に結晶内を進行する光は、周期的に4価Cr濃度が変調し且つその周期がdである場合、レーザー発振波長を $\lambda$ としたとき、 $\lambda = nd$ (但しnは整数)を満たす波長の光が干渉効果により強めあうためである。

【0019】このようにして製造した15種類のCr:YAG結晶は、両端面をカットした後、鏡面研磨しレーザー用結晶とした。これらレーザー結晶を用いてレーザー発振させたところ、それぞれ単一波長で発振し、それぞれの発振波長は1.37 $\mu$ mから1.51 $\mu$ mまで0.01 $\mu$ m間隔で離散的に異なるものであった。これは、Crの価数状態が周期的に変調され、4価Cr濃度

が周期的に増減しているために、干渉効果が生じ単一波長の発振をするようになったものである。

【0020】従来の方法で製造した4価Crを含有するYAGレーザーにおいて、単一波長で発振させる場合、レーザー共振器に波長選択用素子を組み入れて波長選択を行う必要があったが本発明のCr:YAG結晶を用いることにより波長選択素子を用いることなく、単一波長で発振するレーザー素子が提供できた。また、従来のCr:YAG結晶を用いたレーザー素子は、動作中の温度変化による共振器長の変動によって発振波長が変動したが、本発明のCr:YAG結晶は結晶自身が波長選択機能を有するため、発振波長の変動は生じていない。さらに、本発明のCr:YAG結晶は照射光の干渉縞の間隔を制御することにより、4価Cr添加YAGの発振可能波長域内で所望の発振波長を持つ狭帯域レーザーを提供できるという長所を有している。

【0021】

【実施例2】活性剤としてCr、電荷補償剤としてCaが添加されたCr、Ca:YAGの単結晶において、4価Crの光吸収波長帯域内にある光を照射して熱処理を行うことによりCrの価数状態が空間的に変調されたYAGを製造した例について述べる。

【0022】本実施例では、4価Crが $6 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ 添加したYAG単結晶を用い、照射光として波長 $1.064 \mu\text{m}$ のNd:YAGレーザーを用いた。波長 $1.064 \mu\text{m}$ は、YAG中の4価Crの光吸収帯域内の波長である。装置構成は図1と同じ装置構成とし、Arイオンレーザーの変わりにNd:YAGレーザーを用いた。この装置構成で熱処理を行うと、光照射された部分の4価Crは3価Crに価数変化し、変化量は光強度と共に増大するので、干渉縞の周期、すなわち光強度の強弱の周期に応じて4価Cr濃度が変調されたCr:YAG結晶が得られる。このように、周期dで周期的に4価Cr濃度が変調された結晶内のY軸方向に進行する波長 $\lambda$ の光は、 $\lambda = nd$  (但しnは整数)を満たす波長の光が干渉効果により強めあう。

【0023】干渉縞の周期dは入射光の波長を $\lambda$ 、入射光aと入射光bとの交差角を $\alpha$ とすると、 $d = \lambda / 2 \sin(\alpha/2)$ で与えられる。本実施例では入射光の波長 $\lambda$ は $1.064 \mu\text{m}$ であり、図1の装置構成において入射光a、bの交差角 $\alpha$ は $0 < \alpha < 180$ の範囲にあるから、 $\alpha$ を連続的に変えることにより、干渉縞の間隔dは $0 < d < 532 \text{ nm}$ の範囲で連続的に変えることができる。

【0024】本試料を製造するにあたり、加熱機構16を用いてCr:YAG15を加熱し $1600^\circ\text{C}$ まで昇温した後、温度を一定に保持した状態で、光照射を行った。このときの試料温度の変動は $50^\circ\text{C}$ 以内であった。レーザー光の強度は $50 \text{ mW}$ であった。温度保持時間は2時間とし、2時間経過後、毎時 $150^\circ\text{C}$ の降温速度で

降温し試料温度が $300^\circ\text{C}$ 以下に低下した時点で光照射を停止した。この製造工程は、交差角 $\alpha$ を変えて15回行い、干渉縞間隔dがそれぞれ異なる15種類の結晶を製造した。交差角 $\alpha$ は、全反射ミラー14と試料15との配置、加えて全反射ミラー14の角度を変えることによって変化させた。それぞれの結晶を製造する際の交差角 $\alpha$ は、干渉縞間隔dの3倍が、それぞれ、 $1.37 \mu\text{m}$ から $1.51 \mu\text{m}$ までの範囲で $0.01 \mu\text{m}$ ずつ異なる離散的な値となるように決定した。これは、Y軸方向に結晶内を進行する光は、周期的に4価Cr濃度が変調し且つその周期がdである場合、レーザー発振波長を $\lambda$ としたとき、 $\lambda = nd$  (但しnは整数)を満たす波長の光が干渉効果により強めあうためである。

【0025】このようにして製造した15種類のCr:YAG結晶は、両端面をカットした後、鏡面研磨しレーザー用結晶とした。これらレーザー結晶を用いてレーザー発振をさせたところ、それぞれ単一波長で発振し、それぞれの発振波長は $1.37 \mu\text{m}$ から $1.51 \mu\text{m}$ まで $0.01 \mu\text{m}$ 間隔で離散的に異なるものであった。これは、Crの価数状態が周期的に変調され、4価Cr濃度が周期的に増減しているために、干渉効果が生じ単一波長の発振をするようになったものである。

【0026】従来の方法で製造した4価Crを含有するYAGレーザーにおいて、単一波長で発振させる場合、レーザー共振器に波長選択用素子を組み入れて波長選択を行う必要があったが本発明のCr:YAG結晶を用いることにより波長選択素子を用いることなく、単一波長で発振するレーザー素子が提供できた。また、従来のCr:YAG結晶を用いたレーザー素子は、動作中の温度変化による共振器長の変動によって発振波長が変動したが、本発明のCr:YAG結晶は結晶自身が波長選択機能を有するため、発振波長の変動は生じていない。さらに、本発明のCr:YAG結晶は照射光の干渉縞の間隔を制御することにより、4価Cr添加YAGの発振可能波長域内で所望の発振波長を持つ狭帯域レーザーを提供できるという長所を有している。

【0027】

【実施例3】合成工程で、電子ビーム蒸着法による薄膜合成法を用い、薄膜合成過程で光強度を変調して光を膜厚方向に価数状態が変調されたCr:YAGを製造した例について述べる。

【0028】基板として単結晶YAG基板を用い、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を混合し焼結したセラミックスを蒸発源とし、このセラミックスを電子ビームにより加熱蒸発させ基板上に薄膜形成を行った。

【0029】薄膜形成中はチャンバー内に設置したハロゲンランプからの光を基板上、薄膜成長面から照射した。ハロゲンランプ前面には $500 \sim 700 \text{ nm}$ の波長の光を透過する帯域フィルターを設置し、薄膜成長面にはハロゲンランプからの光のうち、 $500 \sim 700 \text{ nm}$

の波長の光が照射されるようにした。この波長の光は3価Crイオンのd-d遷移による光吸収帯を含んでいる。このように波長カットフィルターを用いた方が、レーザーを用いる場合よりも簡単に光源を構成できるという長所がある。薄膜成長速度は10nm毎分とし、10分周期でハロゲンランプの点灯、消灯を繰り返した。

【0030】ハロゲンランプ点灯中は3価Crが光吸収により励起されて価数変化を起こして4価Crに変化しやすい。したがって、ハロゲンランプ点灯中に形成された層は4価Cr濃度の高い層となる。一方、YAG中では元来、Crは3価の状態が安定であるので、消灯中は、3価Crのみが含まれる層となる。このため、上述の周期でハロゲンランプの点灯、消灯を繰り返すことによって、膜厚方向100nm毎に4価Cr濃度が高い領域と低い領域が交互に繰り返され、繰り返し周期が200nmとなるようにCrの価数状態が変調された光学材料が形成される。4価Crは0.8μm~1.1μmにわたり幅広い波長域で光吸収を示すため、この波長域の光を、本素子の膜面垂直方向から入射した場合、入射光は200nmの周期で吸収領域と透過領域を交互に通過しながら進行することになる。この周期的光吸収によって、入射光の内、吸収の周期の整数倍、すなわち波長が200nmの整数倍である光は、特に強く吸収される。

【0031】上述の方法で製造した試料の光透過特性の波長分散を検査した結果、4価Crの吸収波長帯域である0.8μm~1.1μmの領域において波長1.00μmに鋭い吸収が確認された。これは、Cr:YAG内で4価Crが200nm間隔で変調した周期構造ができていることを意味する。このように、本発明の構造である活性剤の価数状態が周期的に変化する構造の素子とすることにより狭帯域のフィルターを提供することができた。さらに、本実施例においてハロゲンランプの点灯、消灯の周期を変えて製造すれば波長を任意に設計できるので、所望の波長における狭帯域フィルターを提供することができる。

【0032】

【実施例4】ユーロピウム(Eu)を添加した弗化カルシウム(CaF<sub>2</sub>) (以後CaF<sub>2</sub>:Euと記載)を用いて表示素子を製造した例について述べる。

【0033】弗化カルシウム中では、ユーロピウムは2価イオンの状態が熱力学的に最も安定であるので、従来の製法で製造したCaF<sub>2</sub>:Euは、Euを2価イオンとして含有する。このCaF<sub>2</sub>:Euを紫外線で励起して発光させると420nm近傍にピークを持つブロードな発光スペクトルを示し、濃青色の発光が得られる。本実施例ではEuを0.3mol%添加した板状CaF<sub>2</sub>:Euを用い表示素子を製造した。

【0034】図3は本実施例で用いた装置構成を示す図である。板状CaF<sub>2</sub>:Eu31(光学材料試料)は、試料加熱機構32上に設置され、光源33としてHe-

Cdレーザーを用い、He-Cdレーザー(光源)33からの光はビームエキスパンダー34によりビーム径が広げられ、ミラー35により反射されマスクパターン36を通して板状CaF<sub>2</sub>:Eu31に照射される。マスクパターン36にはあらかじめ、所望の表示パターンに応じて透過光強度が変調されるようにパターンニングが施されている。

【0035】本素子を作製するに当たり、まず板状CaF<sub>2</sub>:Eu31を試料加熱機構32により1000℃に加熱し、温度が1000℃に達した時点でHe-Cdレーザーの照射を開始した。He-Cdレーザーからの波長325nmの光は2価Euの光吸収波長帯域内にあるため、この光が照射された部分は2価Euが光吸収により励起されエネルギーが上昇し、3価Euの方が2価Euよりも熱力学的に安定な状態となる。この状態で1時間保持して熱処理を行うと、熱エネルギーによって3価Euがさらに安定に含有できるようにCaF<sub>2</sub>中の原子空孔や原子が再配列するため、3価Euが安定に含有される状態となる。温度を1000℃一定に保った状態で1時間保持して熱処理を行い、熱処理終了後温度を徐々に低下させて冷却し温度が室温に低下してから光照射を停止した。

【0036】得られたCaF<sub>2</sub>:EuをPL法を用いて検査した結果、光照射部は3価が2価Euに対して1桁以上高濃度に含有され、一方、光未照射部は2価Euのみが含有されていることが確認された。本方法により、空間的に価数状態が変調された表示素子を実現されていることが確認された。この素子に紫外線を照射して発光させたところ、光照射部分は3価Euの発光色である橙色に、光未照射部分は2価Euの発光色である濃青色に発光し2色発光の発光素子を実現できた。

【0037】さらに、このようにして製造した表示素子を再び1000℃に加熱し光照射を行わずに一時間熱処理を行うと、本来、2価Euの方が3価Euよりも熱力学的に安定な材料であるので、熱処理による原子空孔や原子の再配列により、3価Euは2価Euに価数変化し素子全体が2価Euのみを含む状態となる。熱処理後、紫外線照射により検査したところ素子全体は濃青色に発光し先ほど書き込んだパターンが消去されていることが確認された。この後、前回と異なるパターンニングが施されたマスクパターンを用いて再び光照射を行ってEuの価数状態が空間的に変調された表示素子を作製したところ、マスクパターンのパターンニングにしたがって価数状態が空間的に変調された表示素子を製造することができ、本方法によれば繰り返しパターンニングが行えることが確認できた。

【0038】従来の方法では、多色発光の発光素子を実現する場合、2種類以上の発光材料を用いる必要があったが、本発明の方法では1種類の発光材料に光照射を行うのみで2色発光の発光素子を実現でき、少ない製造工

程で2色発光の表示素子が実現できると共に、表示パターンを消去し異なる表示パターンを書き込むことが可能な発光素子を提供することができた。

【0039】

【実施例5】セリウム(Ce)あるいはテルビウム(Tb)を添加したイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)(以後それぞれをCe:YAG、Tb:YAGと記載)を用いて光学素子を製造した例について述べる。

【0040】YAG中では、セリウムとテルビウムは共に3価イオンの状態が熱力学的に最も安定であるので、従来の製法で製造したCe:YAG、Tb:YAGは、CeまたはTbを3価イオンとして含有する。このCe:YAG、Tb:YAGを紫外線で励起して発光させると両者ともに緑色に発光する。一方、3価Ce、Tbを価数変化させ4価のCe、Tbとすると、電子準位構造が変化し両者ともに可視領域に発光遷移を持たなくなるため、紫外線を当てても可視域の発光が生じない。

【0041】本実施例ではCeまたはTbを0.3mol%添加した板状Ce:YAGと板状Tb:YAGを用い表示素子を製造した。本実施例で用いた装置構成を図4に示す。板状Ce:YAGまたは板状Tb:YAGからなる板状光学素子(光学材料試料)41は、試料加熱機構42上に設置され、He-Cdレーザー43からの光はレーザービームスキャナーによってビーム進行方向が制御され、板状光学素子41に照射される。本素子を作製するにあたり、まず板状光学素子41を試料加熱機構42により1500℃に加熱し、温度が1500℃に達した時点でHe-Cdレーザーの照射を開始した。

【0042】He-Cdレーザーからの波長325nmの光は図5に示す3価Ce、Tb両者の光吸収波長帯域内にあるため、この光が照射された部分は3価CeまたはTbの価数が変化し4価CeまたはTbとなる。温度を1500℃一定に保った状態でレーザービームスキャナー44によりビーム進行方向をX-Y軸方向に制御し、X座標を変えるごとに、Y軸方向のビームスキャンを一回ずつ増加させ板状光学素子41面状をレーザービームを繰り返し走査させX座標の増加と共に光照射時間が増大するようにした。この状態で試料温度を1時間保持して熱処理を行い、熱処理終了後、温度を徐々に低下させて冷却し温度が室温に低下してから光照射を停止した。

【0043】得られたCe:YAG、Tb:YAGをPL法を用いて検査した結果、光照射時間に応じて3価CeまたはTbが減少していることが確認された。本方法により、空間的に価数状態が変調された表示素子が実現されていることが確認された。この素子に紫外線を照射して発光させたところ、X座標の増大と共に緑色発光強

度が低下する発光素子が実現できた。

【0044】またCe:YAG、Tb:YAGの光透過率を検査した結果、図5に示す波長領域の光の透過率がX座標の増大と共に増大する帯域フィルターが実現できた。

【0045】従来の方法では、同一光学素子内で一軸方向に発光強度または光透過率が連続的に変化する光学素子が実現された例がなく、本方法による光学素子は従来にない機能を有する光学素子を提供するものであることが示された。

【0046】

【発明の効果】以上述べてきたように希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を活性剤として含有する光学材料を、本発明の製造方法により本発明の光学材料、すなわち活性剤元素のうち少なくとも1種の元素の価数状態が空間的に変調されてなることを特徴とする光学材料とすることにより、発振波長の設計が可能な狭帯域レーザー、狭帯域フィルターが提供できると共に、少ない製造工程で任意の表示パターンの形成ができ、さらに消去が可能な表示素子を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、実施例2で用いた装置の構成を示す図。

【図2】実施例1、実施例2で用いた装置構成において試料内にできた干涉縞の様子を表す図。

【図3】実施例4で用いた装置構成を示す図。

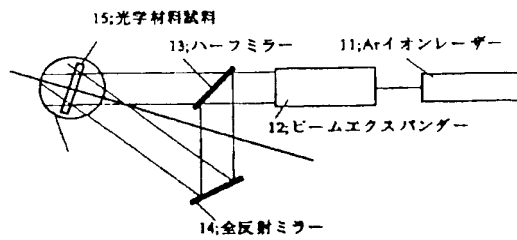
【図4】実施例5で用いた装置構成を示す図。

【図5】YAG中のCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>それぞれのf-d遷移に起因する吸収帯を示す図。

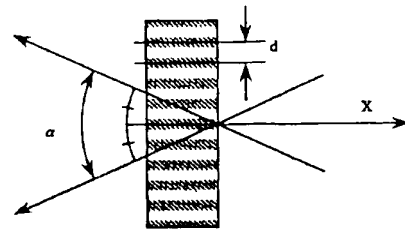
【符号の説明】

- |    |                |
|----|----------------|
| 11 | Arイオンレーザー      |
| 12 | ビームエキスパンダー     |
| 13 | ハーフミラー         |
| 14 | 全反射ミラー         |
| 15 | 光学材料試料         |
| 16 | 加熱機構           |
| 31 | 光学材料試料         |
| 32 | 加熱機構           |
| 33 | He-Cdレーザー      |
| 34 | ビームエキスパンダー     |
| 35 | ミラー            |
| 36 | マククパターン        |
| 41 | 板状光学素子(光学材料試料) |
| 42 | 加熱機構           |
| 43 | He-Cdレーザー      |
| 44 | ビームスキャナー       |

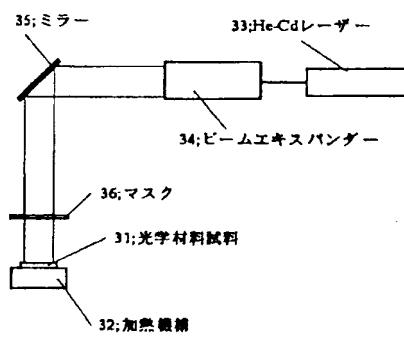
【図1】



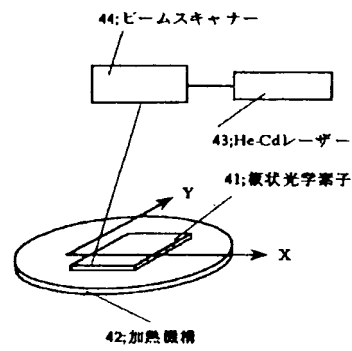
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

